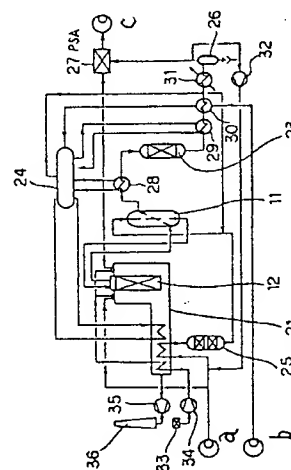


## (54) METHOD AND EQUIPMENT FOR PRODUCING GASEOUS HYDROGEN

(11) 4-325401 (A) (43) 13.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-119000 (22) 24.4.1991  
 (71) TOYO ENG CORP (72) KOZO OSAKI(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C01B3/36, C01B3/48

**PURPOSE:** To improve a gaseous hydrogen generating efficiency and to decrease required energy in the gaseous hydrogen production by steam reforming of light hydrocarbon.

**CONSTITUTION:** A reactor 11 of heat exchanger construction, with a heat transfer surface, is added. Steam added feed gas passes through one side of the heat transfer surface of the reactor 11 where part of the feed gas is steam reformed, and also the remainder is steam reformed in a reformer 12. Between the outlet of the reformer 12 and a converter 23, is inserted the other side of the heat transfer surface of the reactor 11 where part of the gas leaving the reformer 12 undergoes carbon monoxide conversion reaction. Heat required for steam reforming reaction on one side of the heat transfer surface of the reactor 11 is supplied by the evolution of heat in carbon monoxide conversion reaction being in progress on the other side of the heat transfer surface.



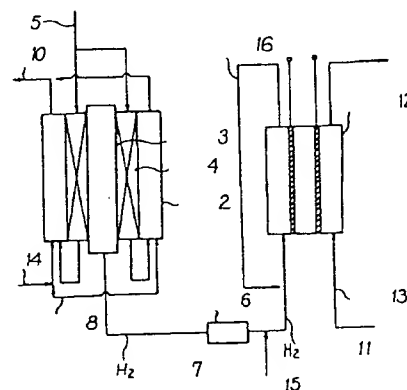
21: steam reforming furnace, 24: steam drum, 25: deoxidizing column, 27: PSA equipment, a: feed gas, b: demineralized water, c: product gaseous hydrogen

## (54) METHOD AND EQUIPMENT FOR PRODUCING GASEOUS HYDROGEN FOR FUEL CELL AND SUPPLY METHOD THEREFOR

(11) 4-325402 (A) (43) 13.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-95268 (22) 25.4.1991  
 (71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD (72) TETSUYA IMAI(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C01B3/56, B01D53/22, B01J23/74, C01B3/38, H01M8/00, H01M8/06

**PURPOSE:** To obtain high purity hydrogen with a methane conversion efficiency greater than the equilibrium conversion by supplying a steam reforming reaction feed to a reaction pipe packed with the catalyst to generate hydrogen and evacuating the inside of a separation membrane to under the atmospheric pressure to discharge permeated hydrogen to the outside of the system.

**CONSTITUTION:** A feed gas 5 consisting of hydrocarbons or methanol and steam is supplied to a pipe packed with a reforming catalyst 4 (Ni, Ru, Rh, NiO, etc., are best suited) which is enclosed with a heating pipe by an unreacted reforming feed and air, to generate hydrogen. This hydrogen is made to permeate through a hydrogen separation functioning membrane 3 (example: Pd containing alloy membrane) by an evacuating device 6 to supply it to a hydrogen electrode of a fuel cell 12.



2: outer casing, 3: separation membrane, 4: catalyst, 7,11: H<sub>2</sub> containing gas, 8: unpermeated gas, 10: combustion exhaust gas, 12: fuel cell, 13,14: air, 15: steam, 16: recycle gas

## (54) METHOD FOR PURIFYING GASEOUS HYDROGEN

(11) 4-325403 (A) (43) 13.11.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-182100 (22) 23.4.1991  
 (71) UBE IND LTD (72) SUSUMU TSUCHIYA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> C01B3/56, B01J20/06, C01G3/00, C04B35/00

**PURPOSE:** To separate and purify gaseous hydrogen with a simple process by using a specified copper oxide base compound as an adsorbent which is easily produced.

**CONSTITUTION:** A mixed gas of gaseous hydrogen and impurities comes into contact with a copper oxide base compound represented by the formula (MxCu<sub>y</sub>)<sub>z</sub>O<sub>w</sub> where M is In, Si, Y, Ti, Ga, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Yb, or Lu, A is halogen and/or NO<sub>3</sub>, x+y=1, 0 ≤ x/y ≤ 10, 6 ≤ z ≤ 8 and 0.5 ≤ w ≤ 9, (example: (Er<sub>1/7</sub>Cu<sub>6/7</sub>)<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl), at low temperatures, causing gaseous impurities (nitrogen, oxygen, inert gas, etc.) to be adsorbed, permitting high purity gaseous hydrogen to be obtained. The copper oxide base compound has heat resistance, corrosion resistance and mechanical properties and is easily made from easily available raw materials.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-325402

(43) 公開日 平成4年(1992)11月13日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/56		A 9041-4G		
B 0 1 D 53/22		8822-4D		
B 0 1 J 23/74	3 2 1			
C 0 1 B 3/38		9041-4G		
H 0 1 M 8/00		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数7(全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-95268

(22) 出願日 平成3年(1991)4月25日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 今井 哲也

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱

重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 黒田 健之助

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

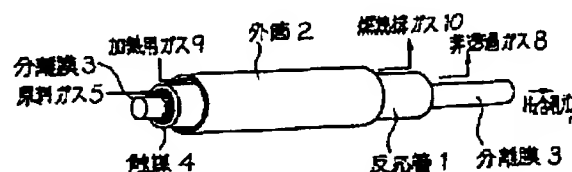
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用水素製造方法及び装置並びに供給方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに燃料電池への水素の供給方法に関する。

【構成】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより水素を生成させ、生成する水素を減圧吸引して逐次水素分離機能膜により透過させて系外に取出すようにした燃料電池用水素の製造方法及び同装置であり、上記方法及び装置で得た水蒸気同伴水素を燃料電池の水素極に供給する方法である。



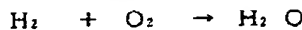
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、水素透過側を減圧吸引して水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

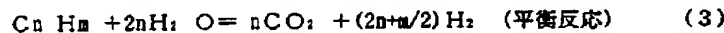
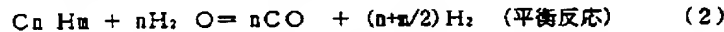
【請求項2】 炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出す減圧手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項3】 減圧手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を圍繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を圍繞し、未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項4】 未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を圍繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有する\*



この水素製造方法としては、石油、天然ガス等の炭化水素のスチームリフォーミング法がある。これは、触媒層※



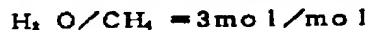
【0003】これらの反応は触媒層中で生じ、反応速度及び転化率は触媒層中の各ガス成分の分圧の影響を大きく受ける。従来方法では生成ガス全体を触媒層から系外に除去するのみであるから熱力学的平衡状態までしか反応は進まないという問題点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】前記反応(2)、

(3)は、大きな吸熱を伴う反応で、熱力学平衡上、転★

メタンのスチームリフォーミング反応におけるメタンの平衡転化率



圧 力	温 度		
	500℃	600℃	700℃
1 kg/cm <sup>2</sup> abs.	44%	77%	97%
5	24%	46%	75%
10	19%	35%	60%

【0005】また従来方法では、触媒層から得られるガスには表2に示す熱力学平衡温度に近いCOが生成す

\*リフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒を圍繞し、減圧手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【請求項5】 請求項2～4のうちのいずれかの装置から取出される減圧水素を加圧し燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【請求項6】 請求項2～4のうちのいずれかの装置から取出される減圧水素を加圧すると同時に水蒸気を添加して燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【請求項7】 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする請求項5又は6記載の燃料電池への水素の供給方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

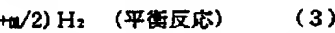
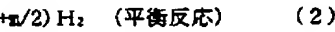
【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に供給する水素含有ガスの製造方法及び装置並びに同水素の燃料電池への供給方法に関し、特に200℃以下で作動する燃料電池に有利に適用し得る方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は水素と酸素との反応により発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出すものである。

(1)

※中で原料ガスとスチームとを反応させる方法である。主要な反応は以下の通りである。



30★転化率を高くするためには通常700℃以上の高温にする必要がある。前記反応(2)、(3)の代表例として、メタンのスチームリフォーミング反応における平衡転化率を下記の表1に示す。表1に示すように圧力1 kg/cm<sup>2</sup> abs.の場合、700℃でメタンの平衡転化率は97%であるが、圧力を高くすると平衡転化率は低くなるので、反応温度をさらに高くする必要がある。

【表1】

3  
メタンのスチームリフォーミング反応における平衡CO濃度(ドライベース)  
4  
圧力  $1 \text{ kg/cm}^2 \text{ abs.}$   $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3 \text{ mol/mol}$

反応温度 (°C)	500	600	700	800	900
平衡CO濃度 (mol%)	2.1	7.8	13.1	15.6	17.4

【0006】一方、200℃以下で作動する燃料電池においては、電極の白金などの触媒がCOにより被毒されるため、該燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は1%以下にする必要がある。200℃以下で作動する燃料電池としては150℃～200℃で作動するリン酸型燃料電池、100℃以下で作動する固体高分子膜型、アルカリ型燃料電池などがある。特に100℃以下で作動する燃料電池に供給する水素含有ガス中のCO濃度は10ppm以下にする必要があるとされている。

【0007】前述したように従来の方法ではリフォーミング触媒層から得られるガスのCO濃度は通常10%以上であり、更に追設したCOコンバーターを通して0.2%程度までにしか低減できない。そのため上記燃料電池に供給する場合、許容濃度以下になるよう更にCOを除去しなければならないなどの問題点がある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(1) 炭化水素又はメタノールをスチームリフォーミングにより燃料電池用水素を製造するに際し、スチームリフォーミングにより生成する水素を逐次水素分離機能膜により透過させ、水素透過側を減圧吸引して水素を系外に取出すことを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【0009】(2) 炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填部の一方に水素分離機能膜を隣接して設置すると共に、リフォーミング触媒充填部の他方に加熱部を隣接して設置してなり、前記水素分離機能膜を透過した水素を系外に取出す減圧手段を設けてなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0010】(3) 減圧手段を有する水素分離機能膜製筒体、該水素分離機能膜製筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該スチームリフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0011】(4) 未反応リフォーミング原料と空気の供給手段を有する加熱筒体、該加熱筒体を囲繞し、炭化水素又はメタノールと水蒸気よりなる原料供給手段を有するリフォーミング触媒充填筒体、該リフォーミング触媒充填筒体を囲繞し、減圧手段を有する水素分離機能膜製筒体を具備してなることを特徴とする燃料電池用水素の製造装置。

【0012】(5) 上記(2)～(4)のうちのいずれかの装置から取出される減圧水素を加圧し燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【0013】(6) 上記(2)～(4)のうちのいずれかの装置から取出される減圧水素を加圧すると同時に水蒸気を添加して燃料電池の水素極に供給することを特徴とする燃料電池への水素の供給方法。

【0014】(7) 燃料電池の水素極出口ガスを燃料電池の水素極入口に循環することを特徴とする上記(5)又は(6)記載の燃料電池への水素の供給方法。である。

【0015】すなわち、本発明は以下の構成を新規とするものである。

(1) リフォーミング触媒層中にH<sub>2</sub>を選択的に分離する膜を設置する。

(2) 選択的に透過したH<sub>2</sub>を分離膜内から系外へ移動させるために大気圧以下に減圧する。

(3) 分離したH<sub>2</sub>ガスは、燃料電池用原料ガスとして使用し、H<sub>2</sub>消費後のガスは燃料電池に循環使用する。

(4) 必要に応じて、触媒反応で必要な反応熱を、リフォーミング触媒が充填された反応管の外筒に分離膜を透過しない非透過ガスを流入させて燃焼させることにより供給する。

【0016】

【作用】(1) 生成ガス中のH<sub>2</sub>を選択的に分離・除去することにより、スチームリフォーミング反応の速度、すなわちH<sub>2</sub>の生成速度が増大する。

(2) 透過側の圧力を大気圧以下に減圧することにより分離膜の水素透過速度を増大させる。

(3) 分離膜を透過するガスは水素のみであるので、200℃以下で作動する燃料電池にそのまま供給できる。

(4) 透過側の圧力を大気圧以下に減圧する本発明方法は、選択的に透過したH<sub>2</sub>を分離膜内から系外へ移動させるために同伴ガスとしてスチーム及び/又はイナートガスを使用する方法と比較し、分離膜同一面積当たりの水素透過速度が高い。

【0017】以下、本発明方法を実施する装置の概要を説明する。図1は本発明方法を実施する装置の要部(メンブレンリアクタと呼ぶ)の概略図で、1は反応管、2は外筒、3は分離膜、4はリフォーミング触媒、5は原料ガス(スチームリフォーミング反応原料ガス)、7はH<sub>2</sub>含有ガス、8は非透過ガス、9は加熱用ガス、10

は燃焼排ガスである。

【0018】反応管1内の分離膜3と区切られた空間には触媒4が充填されており、この触媒4充填部に原料ガス5が供給され、前記反応(2)、(3)を行わせる。反応の進行に伴い発生したH<sub>2</sub>は分離膜3を透過し、大気圧以下に減圧された分離膜3の内側からH<sub>2</sub>含有ガス7が取出される。分離膜3を通して触媒層から水素が系外に取り出されるので、反応(2)、(3)は右側に進行し熱力学平衡転化率以上の転化率が得られる。

【0019】触媒4充填部から排出される非透過ガス8は別に設置する燃焼器又は反応管1と外筒2の間の空間に循環供給され、ここで燃焼させることによって燃焼熱を発生させ、触媒4充填部の加熱に用いられ、燃焼排ガス10は系外に排出される。

【0020】上記構成の装置に使用できる分離膜3としては水素を選択的に透過する膜で、かつ耐熱性を有する膜が用いられる。例えば膜厚100μm以上のPdを含有する合金膜又は多孔体に膜厚50μm以下のPdを含有する薄膜をコーティングしたものが用いられる。Pdを含有する膜はPd100%又はPdを10重量%以上含有する合金をさし、Pdを10重量%以上含有する合金としては、Pd以外にPt、Rh、Ru、IrなどのVIII族元素、Cu、Ag、AuなどのIb族元素を含有するものをさす。上記膜以外にV(バナジウム)を含有する合金膜、例えばNi-Co-V合金にPdをコーティングした膜などが用いられる。また上記多孔体としてはセラミックス製多孔体または金属製多孔体が用いられる。これらの多孔体にPd又はVを含有する薄膜をコーティングする方法としては、メッキなどの液相法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、気相化学反応法(CVD)などの気相法が用いられる。

【0021】触媒としては第VIII族金属(Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt等)を含有する触媒が好ましく、Ni、Ru、Rhを担持した触媒又はNiO含有触媒が特に好ましい。

【0022】

【実施例】

(例1)本発明の一実施例を図2によって説明する。C、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等の原料ガス5は触媒4充填部に供給されてスチームリフォーミング反応によりH<sub>2</sub>を生成する。分離膜3の内側を大気圧以下に減圧することにより、生成ガス中のH<sub>2</sub>は分離膜3により選択的に分離・除去されて触媒4充填部から反応系外に抜き出され、抜き出されたH<sub>2</sub>含有ガス7は減圧装置6により加圧され、スチーム15が添加されたH<sub>2</sub>含有ガス11が燃料電池12に供給される。

【0023】燃料電池12内ではH<sub>2</sub>と空気13中のO<sub>2</sub>が反応してH<sub>2</sub>Oを生成する。燃料電池ではH<sup>+</sup>イオン又はOH<sup>-</sup>イオンの移動に伴う電子の移動を電流として取り出す。

【0024】H<sub>2</sub>の大半を燃料電池12で消費した後のガス16は再度燃料電池12に循環使用される。

【0025】一方、スチームリフォーミング反応で未反応のCH<sub>4</sub>等の非透過ガス8は外筒2に供給され、別途外部から導入される空気14により燃焼して燃焼熱を発生する。この燃焼熱をスチームリフォーミング反応の反応熱として使用する。

【0026】図2に示したフローに従って、下記のような具体的条件で水素を製造し、燃料電池の発電を行った。

【0027】(1)装置寸法

分離膜3：外径10mm(内径7mm)×長さ600mm

反応管4：外径27.2mm(内径23.2mm)×長さ550mm

外筒2：外径42.7mm(内径38.7mm)×長さ550mm

【0028】(2)分離膜

東芝セラミックス(株)製セラミックフィルターMEMBRALOX(外表面細孔径：約0.2μm)にPd及びAgをメッキし800℃で5時間合金化処理を行い、Pd：Ag=75：25(重量比)の合金膜10μmをコーティングしたパイプ。

【0029】(3)触媒

①メンタのスチームリフォーミング触媒

NiO70重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>28重量%、グラファイト2重量%の組成を有する平均粒径1mmの触媒150mlを反応管1と分離膜3の間(図1の触媒4充填部)に充填する。

②燃焼触媒

Pdを5g/l含有する平均粒径1.5mmの触媒350mlを反応管1と外筒2の間に充填する。

【0030】(4)ガス流量及び温度

①原料ガス5：CH<sub>4</sub>：28Nl/h、H<sub>2</sub>O：85Nl/h、温度：500℃

②燃焼用空気14：340Nl/h、温度：350℃

③燃料電池用空気13：350Nl/h、温度：60℃

【0031】(5)圧力

①原料ガス側：1kg/cm<sup>2</sup> abs.

②分離膜3の内側：0.1kg/cm<sup>2</sup> abs.

【0032】(6)燃料電池

固体高分子膜型燃料電池

電極面積70cm<sup>2</sup>、5セル

温度85℃

以上の条件で試験を行った結果、以下の性能が確認された。

【0033】(1)メンブレンリアクタまわりのマスバランス

①触媒層4出口の非透過ガス8のガス流量78Nl/h

7

h

ガス温度 : 540℃

ガス組成 (mol%) :  $H_2$  : 24%,  $CO$  : 6%,  $C$   $O_2$  : 25%, $CH_4$  : 2%,  $H_2O$  : 43%

② 上記ガスと空気14を混合後、燃焼させた触媒層の温度

最高880℃、燃焼排ガス10の温度 590℃

③ 分離膜3の出口の水素含有ガス7

ガス温度 : 520℃

 $H_2$  流量 : 80Nl/h【0034】(2) 燃料電池まわりのマスバランス  
メンブレンリアクタ出口の $H_2$  含有ガス7にスチーム供給ライン15よりスチームを供給。

① 水素極

入口ガス

スチーム : 80Nl/h :  $H_2$  : 80Nl/h

出口ガス

スチーム : 5Nl/h :  $H_2$  : 20Nl/h

② 空気極

入口ガス

 $N_2$  : 276.5Nl/h,  $O_2$  : 73.5Nl/h

出口ガス

 $N_2$  : 276.5Nl/h,  $O_2$  : 43.5Nl/h, $H_2O$  : 135Nl/h

③ 燃料電池の性能

電圧 3.5V、電流 28.3A、得られた電力 99W

【0035】(例2)

(1) 分離膜

外表面細孔径  $3\mu m$  の金属多孔体の表面にPdとAgの合金を膜厚  $10\mu m$  蒸着したパイプ。(2) 分離膜3内側の圧力 : 0.15kg/cm<sup>2</sup> abs.

(3) ガス流量

① 循環ガス16のガス流量

スチーム : 8Nl/h,  $H_2$  : 25Nl/h

② スチーム供給ライン15の流量 92Nl/h

以上の条件以外は、実施例1と同じ条件で試験を行った結果、以下の性能が確認された。

8

【0036】(1) メンブレンリアクタまわりのマスバランス

① 触媒層4出口の非透過ガス8のガス流量 82Nl/h

ガス温度 : 550℃

ガス組成 (mol%) :  $H_2$  : 23%,  $CO$  : 6%,  $C$   $O_2$  : 23%,  $CH_4$  : 4%,  $H_2O$  : 44%

② 上記ガスと空気14を混合後燃焼させた触媒層の温度

10 最高890℃、燃焼排ガス10の温度 600℃

③ 分離膜3の出口の $H_2$  ガス7

ガス温度 : 530℃

 $H_2$  流量 : 70Nl/h

【0037】(2) 燃料電池まわりのマスバランス

① 水素極

入口ガス

スチーム : 100Nl/h :  $H_2$  : 95Nl/h

出口ガス

スチーム : 8Nl/h :  $H_2$  : 25Nl/h

20 ② 空気極

入口ガス

 $N_2$  : 276.5Nl/h,  $O_2$  : 73.5Nl/h

出口ガス

 $N_2$  : 276.5Nl/h,  $O_2$  : 38.5Nl/h,

スチーム : 162Nl/h

③ 燃料電池の性能

電圧 3.2V、電流 33.5A、得られた電力 107W

【0038】

30 【発明の効果】(1) 触媒を充填した反応管内にスチームリフォーミング反応原料を供給して水素を発生させ、分離膜の内側を大気圧以下に減圧にし、分離膜を透過した水素を系外に抜出すことにより、平衡転化率以上のメタン転化率を得るとともに高純度の水素を得ることができる。

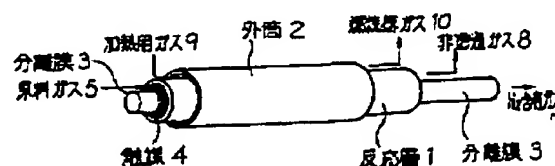
(2) 上記方法で得られた水素含有ガスを燃料電池に供給することにより、効率良く電力を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

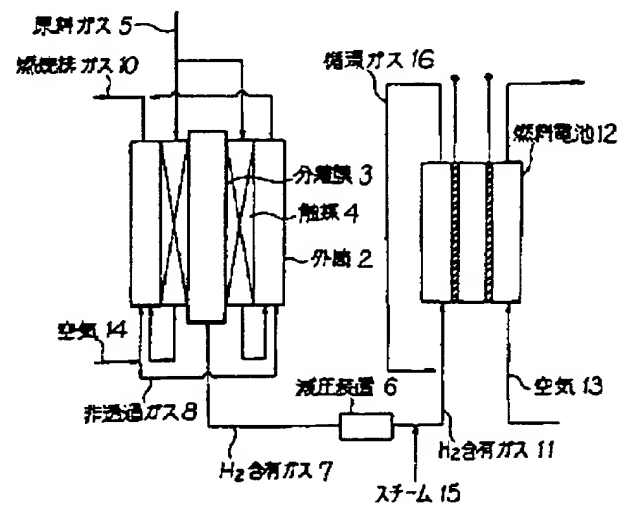
【図1】本発明を実施する装置の概略図

40 【図2】本発明の一実施例の説明図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H 0 1 M 8/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

R 9062-4K